

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

51) Int. Cl.	(11) 공개번호	특2000-0051649
01M 10/38	(43) 공개일자	2000년08월16일
21) 출원번호	10-1999-0002212	
22) 출원일자	1999년01월25일	
71) 출원인	삼성에스디아이 주식회사, 김순택 대한민국 442390 경기도 수원시 팔달구 신동 575번지	
72) 발명자	선양국 대한민국 305-380 대전광역시유성구문지동103-12 최영민 대한민국 305-380 대전광역시유성구문지동103-12 김규성 대한민국 641-870 경상남도 창원시북면신촌리신한아파트1108호	
74) 대리인	최덕규	
77) 심사청구	있음	
54) 출원명	리튬 이차전지용 양극 활물질 및 그의 제조방법	

요약

본 발명은 종래에 리튬 이차전지에 양극 활물질로 사용되고 있는 LiMn_2O_4 , LiNiO_2 등에 있어서 구조전이로 인한 용량감소의 문제를 효과적으로 해결한 것으로서, $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-z}\text{S}_z$ (여기서 x는 1~1.1, y는 0.01~1이고 z는 0.01~20이다), $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-z-a}\text{S}_z\text{F}_a$ 또는 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{P}_k\text{Mn}_{2-y-k}\text{O}_{4-z-a}\text{S}_z\text{F}_a$ (여기서 M은 Mg, Al, Sr, Co, Ni, P, Cr, Ti, V, Sr, Ga, In, Sn, Ge, Bi, Pb, Mo 또는 W이고, x는 1~1.1, y는 0.01~1, k는 0.01~1, z는 0.01~20이고 a는 0.01~20이다) 및 $\text{Li}_x\text{M}_k\text{Ni}_{1-y-k}\text{Co}_y\text{O}_{2-z}\text{S}_z$ (여기서 M은 Mg, Al, Sr, P, Cr, Ti, V, Sr, Ga, In, Sn, Ge, Bi, Pb, Mo 또는 W이고 x는 1~1.1, y는 0.01~1, k는 0.01~1, z는 0.01~20이고 단, $1-y-k>0$ 이다)의 조성식으로 나타내어지는 신규 화합물들과 함께, 졸-겔법을 이용한 이들의 제조방법 및 리튬 이차전지용 양극 활물질로서의 이들의 용도가 제공된다.

대표도

도1

명세서

도면의 간단한 설명

도1은 본 발명의 제조공정을 나타내는 졸-겔법에 의한 $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-z}\text{S}_z$ 분말의 제조공정도이다.

도2는 800℃에서 소성한 (a) $\text{Li}_{1.05}\text{Al}_{0.25}\text{Mn}_{1.75}\text{O}_{3.8}\text{S}_{0.2}$, (b) $\text{Li}_{1.06}\text{Al}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_{3.75}\text{S}_{0.25}$, (c) $\text{Li}_{1.06}\text{Al}$

$_{0.25}\text{Mn}_{1.75}\text{O}_{3.85}\text{S}_{0.15}$, (d) $\text{Li}_{1.05}\text{Al}_{0.133}\text{P}_{0.017}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_{3.75}\text{S}_{0.15}\text{F}$

0.1의 X선 회절패턴을 나타낸 그래프이다.

도3은 800℃에서 소성한 (a) $\text{Li}_{1.05}\text{Al}_{0.25}\text{Mn}_{1.75}\text{O}_{3.8}\text{S}_{0.2}$, (b) $\text{Li}_{1.06}\text{Al}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_{3.75}\text{S}_{0.25}$, (c) $\text{Li}_{1.06}\text{Al}$

$_{0.25}\text{Mn}_{1.75}\text{O}_{3.85}\text{S}_{0.15}$, (d) $\text{Li}_{1.06}\text{Al}_{0.25}\text{Mn}$

$_{1.75}\text{O}_{3.7}\text{S}_{0.3}$, (e) $\text{Li}_{1.06}\text{Al}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_{3.8}\text{S}_{0.2}$ 분말의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

도4는 800℃에서 소성한 $\text{Li}_{1.05}\text{Al}_{0.25}\text{Mn}_{1.75}\text{O}_{3.8}\text{S}_{0.2}$ 분말을 이용한 $\text{Li}/1\text{M LiClO}_4\text{-EC/PC}/\text{Li}_{1.05}\text{Al}_{0.25}\text{Mn}_{1.75}\text{O}_{3.8}\text{S}_{0.2}$ 전지에 있어서 충방전 전류밀도 0.1mA/㎠(0.5C), 3.0~4.3V 전압 범위에서 싸이클 횟수에 따른 (a) 충/방전 곡선 및 (b) 방전용량 그래프이다.

도5는 알루미늄 호일 위에 도포시킨 (a) 복합양극과 (b) 100 싸이클 충/방전 실험후의 복합양극의 X선 회절 패턴을 나타낸 그래프이다.

도6은 800℃에서 소성한 Li

7. $\text{Li}_{1.05} \text{Al}_{0.25} \text{Mn}_{1.75} \text{O}_{3.8} \text{S}_{0.2}$ 분말을 이용한 $\text{Li}/1\text{M LiClO}_4\text{-EC/PC//Li}_{1.05} \text{Al}_{0.25} \text{Mn}_{1.75} \text{O}_{3.8} \text{S}_{0.2}$ 전지에 있어서 방전 전류밀도 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ (0.5C), $2.2\sim 4.3\text{V}$ 전압 범위에서 싸이클 횟수에 따른 (a) 충/방전 곡선 및 (b) 방전용량 그래프이다.
8. $\text{Li}_{1.06} \text{Al}_{0.25} \text{Mn}_{1.75} \text{O}_{3.85} \text{S}_{0.15}$ 분말을 이용한 $\text{Li}/1\text{M LiClO}_4\text{-EC/PC//Li}_{1.06} \text{Al}_{0.25} \text{Mn}_{1.75} \text{O}_{3.85} \text{S}_{0.15}$ 전지에 있어서 충방전 전류밀도 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$, $3.0\sim 4.3\text{V}$ 전압 범위에서 충/방전 싸이클에 따른 방전용량 그래프이다.
9. $\text{Li}_{1.07} \text{Mg}_{0.2} \text{Mn}_{1.8} \text{O}_{3.8} \text{S}_{0.2}$ 의 X선 회절 패턴을 나타낸 그래프이다.
10. $\text{Li}_{1.07} \text{Mg}_{0.05} \text{Mn}_{1.95} \text{O}_{3.8} \text{S}_{0.2}$ 분말을 이용한 $\text{Li}/1\text{M LiClO}_4\text{-EC/PC//Li}_{1.07} \text{Mg}_{0.05} \text{Mn}_{1.95} \text{O}_{3.8} \text{S}_{0.2}$ 전지에 있어서 충방전 전류밀도 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$, $3.0\sim 4.3\text{V}$ 전압 범위에서 충/방전 싸이클에 따른 방전용량 그래프이다.
11. $\text{Li}_{1.03} \text{Ni}_{0.5} \text{Co}_{0.5} \text{O}_{1.9} \text{S}_{0.1}$ 의 X선 회절 패턴을 나타낸 그래프이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

발명의 분야

본 발명은 리튬 이차전지용 양극 활물질로서 사용할 때 종래의 양극활물질이 갖는 단점들을 해소하여 우수한 양극성능을 지속적으로 유지할 수 있는 $\text{Li}_x \text{Al}_y \text{Mn}_{2-y} \text{O}_{4-z} \text{S}_z$ (I) (여기서 x는 $1\sim 1.1$, y는 $0.01\sim 1$, z는 $0.01\sim 2$ 를 나타냄), Li

$\text{M}_y \text{Mn}_{2-y} \text{O}_{4-z-a} \text{S}_z \text{F}_a$ 또는 $\text{Li}_x \text{M}_y \text{P}_k \text{Mn}_{2-y-k} \text{O}$

$_{-z-a} \text{S}_z \text{F}_a$ (II) (여기서 M은 Mg, Sr, Co, Ni, P, Cr, Ti, V, Sr, Ga, In, Sn, Ge, Bi, Pb, Mo 또는 W이고, x는 $1\sim 1.1$, y는 $0.01\sim 1$, k는 $0.01\sim 1$, z는 $0.01\sim 2$ 이고 a는 $0.01\sim 2$ 이다) 및 $\text{Li}_x \text{M}_k \text{Ni}_{1-y-k} \text{Co}_y \text{O}$

$_{-z} \text{S}_z$ (III) (여기서 M은 Mg, Al, Sr, P, Cr, Ti, V, Sr, Ga, In, Sn, Ge, Bi, Pb, Mo 또는 W이고 x는 $1\sim 1.1$, y는 $0.01\sim 1$, k는 $0.01\sim 1$ 이고, z는 $0.01\sim 2$ 이고 단, $1-y-k > 0$ 이다)의 조성식으로 나타내어지는 화합물, 및 졸-겔법을 이용한 이들의 제조방법 및 리튬 이차전지에 있어서 이들의 용도에 관한 것이다.

발명의 배경

리튬 이차전지는 에너지 밀도, 높은 작동전압, 비메모리(no memory) 효과 등 여러가지 특성이 기존의 이차전지에 비해 우수하므로 미래의 휴대용 전원으로서 크게 각광을 받고 있다.

리튬 이차전지의 연구는 1970년대부터 활발히 진행되기 시작하였는데, 초기에 음극으로 리튬호일(Li foil)을 사용하고 양극으로는 금속칼코겐화물(metal chalcogenides)을 채택한 전지가 개발되었으나, 리튬 금속의 수지상(dendrite) 성장에 따른 내부단락(internal short)으로 안전성에 문제가 있음이 발견되었다.

그 후 소니(SONY)사를 선두로 카본을 음극재료로 하고 $\text{Li}_x \text{CoO}_2$, $\text{Li}_x \text{NiO}$

2. $\text{Li}_x \text{Mn}_2 \text{O}_4$ 등 금속산화물을 양극재료로 하는 소위 리튬 이온전지가 등장하게 되었다. 그러나 이러한 리튬이온전지들은 양극이 음극의 이론 용량이 372mAh/g ($\text{Li}_1 \text{C}_6$ 기준)임에 비해 $148\sim 274\text{mAh/g}$ 으로 상대적으로 낮고 실제 사용용량은 $110\sim 200\text{mAh/g}$ 으로 보다 큰 용량을 갖는 새로운 양극물질의 개발과 아울러 이론용량을 더 많이 활용할 수 있도록 기존 양극물질의 물성개선 등이 시급한 실정이다.

현재로 사용중이거나 사용가능성이 대두되고 있는 리튬 이차전지의 양극재료로는 전이금속 산화물(LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiMn}_2 \text{O}_4$) 및 산화물고용체(LiM

$_x \text{Co}_{1-x} \text{O}_2$, M=Ni, Co, Fe, Mn, Cr 등) 등을 들 수 있다. 현재 가장 널리 사용되는 양극물질은 LiCoO_2 이나, LiCoO_2 는 가격이 고가이고(Ni의 2배, Mn의 50배) 인체에 유해하다는 문제점이 있기 때문에 다른 대체재료 개발이 시급한 실정이다.

이 중 $\text{LiMn}_2 \text{O}_4$ 는 가격이 가장 낮으며 제조가 용이하고, 인체에 무해하며, 전해질에 안정성, 사용상의 안정성때문에 많은 연구가 진행되어 왔다. 현재 일본 물리 에너지(Japan Moli Energy)사는 $\text{LiMn}_2 \text{O}_4$ 를 양극재료로 사용한 리튬이온 전지를 시판중에 있다.

그러나, $\text{LiMn}_2 \text{O}_4$ 의 가장 큰 문제점은 싸이클이 진행됨에 따라 용량이 감소한다는 것이다. 이는 야안-텔러 뒤틀림(Jahn-Teller distortion)이라고 불리는 구조변화, 즉, 방전말기(3V 근방)에 Mn 이온의 산화수 변화로 인한 입방형(cubic)에서 정사각형(tetragonal)으로의 상전이 때문이다. 또한, 용량감소 원인은 충/방전시 Mn^{2+} 이온의 용해 즉, 전극표면에 존재하는 Mn^{3+} 가 Mn^{2+} 와 Mn^{4+} 로 바뀌고 이 생성된 Mn^{2+} 의 용해 때문인 것으로 많은 연구자들이 보고하고 있다.

이러한 문제점들을 해결하기 위해 양론비인 $\text{LiMn}_2 \text{O}_4$ 에 Li과 Mn 금속 이온과의 자리바꿈을 방지하기 위해 Li을 $1.01\sim 1.1$ 배 과량으로 첨가하는 방법과 Mn 이온의 산화수를 조절하거나 입방형에서 정사각형으로의 상전이를 막기 위해 Mn 자리에 전이금속이나 2가와 3가 양이온을 치환하는 방법 등 많은 연구들이 진행되어 왔다.

그러나, 이러한 방법들은 용량감소를 양론비인 $\text{LiMn}_2 \text{O}_4$ 에 비해 줄일 수 있었으나, 야안-텔러 뒤틀림과 Mn^{2+} 의 용해문제를 해결하지는 못하였다.

스피넬 분말제조의 가장 일반적인 제법으로는 고상반응법이 사용되고 있는데, 이 방법은 각 구성원소의 탄산염과 수산화물을 원료로 하여 이들의 분말을 혼합·소성하는 과정을 수차례 거쳐 제조하는 방법이다.

높은 양극성능을 얻기 위한 LiMn_2O_4 분말조건은 좋은 결정도(crystallinity)와 균일성(homogeneity), 좁은 입자분포를 갖는 일정한 분말형상(morphology)과 큰 기공분포 등이다. 이러한 조건이 요구되는 것은 충·방전이 계속되는 동안 미세구조의 변화를 억제하여 초기성능을 유지할 수 있으며, 기공분포가 클수록 리튬이온의 삽입·탈리가 쉬워지기 때문이다. 그러나 고상반응법 사용시에는 혼합시 불일로부터의 불순물 유입이 많으며 불균일 반응이 일어나기 쉬워 균일한 상을 얻기 어렵고 분말입자의 크기를 일정하게 제어하기 곤란하여 소결성이 떨어지며, 제조시 높은 온도가 요구되고 제조시간이 길다는 단점이 있다.

이러한 문제점을 해결하기 위하여, 세라믹 제조분야에서는 졸-겔(sol-gel)법이 개발되어 왔으며, 이것은 금속 알콕사이드를 용매에 용해한 후 가수분해 및 중합반응을 통하여 졸 상태로 하고, 이 분산액의 온도와 농도 및 그 외의 조건을 변화시켜 겔화시켜서 건조 및 열처리 공정을 거쳐 세라믹 분말을 얻는 방법이다. 그러나 금속 전구체로 금속 알콕사이드를 사용하는 경우 금속 알콕사이드 가격이 너무 고가여서 경제성이 맞지 않는다.

최근에는 금속 전구체로 금속 질산염, 금속 초산염 또는 금속 황산염을 이용하고, 킬레이트제(chelating agent)로 구연산을 이용하는 구연산법, 및 구연산과 에틸렌글리콜을 이용한 페치니(pechini)법 등이 널리 연구되고 있다. 제조된 분말의 물성은 킬레이트제 종류에 따라 다르므로 적당한 킬레이트제 선정이 필요하다.

상기 졸-겔법은 조성비의 제어가 쉽고, 균일성이 높은 졸 및 겔화를 통하여 최종 제품의 균일성을 높일 수 있으며, 제조공정으로부터 불순물 유입이 적고, 비교적 낮은 소성온도 및 짧은 시간에서 소결체의 제조가 가능하고, 그리고 구상, 막상, 파이버 등의 다양한 형태로 제조가 가능하다는 장점이 있다.

본 발명자들은 상기 졸-겔 방법을 이용하고 다양한 금속 전구체 및 킬레이트제 용액을 사용함으로써, 결정성 및 균일성이 좋고 좁은 입자분포의 일정한 분말형상(morphology)을 갖는 상기 조성식 (I) 내지 (III)의 화합물을 제조하게 되었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 첫번째 목적은 충·방전 사이클이 진행되는 동안에 미세구조의 변화가 억제되어 초기 성능을 계속 유지할 수 있는 리튬이차전지용 양극 활물질질을 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 결정도와 균일성이 좋고 좁은 입자분포의 일정한 분말형상(morphology)을 가짐으로써 우수한 양극성능을 나타내는 리튬 이차전지용 양극 활물질질을 제공하는 것이다.

본원발명의 상기한 목적 및 기타 목적들은 모두 본원발명에 의하여 달성될 수 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명에 따라서, $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-z}\text{S}_z$ (I) 조성식으로 나타내어지는 화합물(여기서 x는 1~1.1, y는 0.01~1, z는 0.01~2를 나타냄)이 제공된다.

또한, 본 발명에 따라서 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-z-a}\text{S}_z\text{F}_a$ 또는 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{P}_k\text{Mn}_{2-y-k}\text{O}_{4-z-a}\text{S}_z\text{F}$

a. (II)조성식으로 나타내어지는 화합물(여기서 M은 Mg, Al, Sr, Co, Ni, P, Cr, Ti, V, Sr, Ga, In, Sn, Ge, Bi, Pb, Mo 또는 W를 나타내고, x는 1~1.1, y는 0.01~1, k는 0.01~1, z는 0.01~2 그리고 a는 0.01~2를 나타냄)이 제공된다.

또한, 본 발명에 따라서 $\text{Li}_x\text{M}_k\text{Ni}_{1-y-k}\text{Co}_y\text{O}_{2-z}\text{S}_z$ (III)조성식으로 나타내어지는 화합물(여기서 M은 Mg, Al, Sr, P, Cr, Ti, V, Sr, Ga, In, Sn, Ge, Bi, Pb, Mo 또는 W를 나타내고 x는 1~1.1, y는 0.01~1, k는 0.01~1 그리고 z는 0.01~2이고 단, $1-y-k>0$ 이다)이 제공된다.

그리고 본 발명에 따라서, 금속전구체로서 Li, Al, Mn의 질산염, 초산염, 황화물, 염화물, 수산화물, 산화물 또는 수화물 형태의 수용액과 글리콜산, 아디프산 또는 폴리(아크릴산) 수용액을 혼합하여 가열 후 졸 및 겔화시켜 겔 생성물을 제조하고, $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-z}\text{S}_z$ 겔 생성물을 200~900℃ 비활성 가스 및 산화성 분위기 하에서 소성하는 것으로 이루어지는 $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-z}\text{S}_z$ (I)(x, y 및 z는 앞에서 정의한 바와 같다)화합물의 제조방법이 제공된다.

또한, 금속전구체로서 Li, Mn 및 금속원소 M(상기 조성식(II)에서 정의된 바와 같다)의 질산염, 초산염, 황화물, 염화물, 산화물, 수산화물, 불화물 또는 수화물 형태의 수용액과 글리콜산, 아디프산 또는 폴리(아크릴산) 수용액을 혼합하여 가열 후 졸 및 겔화시켜 겔 생성물을 제조하고, 상기 조성식(II)의 겔 생성물을 200~900℃ 비활성 가스 및 산화성 분위기 하에서 소성하는 것으로 이루어지는 상기 조성식(II) 화합물의 제조방법이 제공된다.

또한, 금속전구체로서 Li, Ni, Co 및 금속원소 M(상기 조성식(III)에서 정의된 바와 같다)의 질산염, 초산염, 황화물, 염화물, 산화물, 수산화물 또는 수화물 형태의 수용액과 글리콜산, 아디프산 또는 폴리(아크릴산) 수용액을 혼합하여 가열 후 졸 및 겔화시켜 겔 생성물을 제조하고, 상기 조성식(III)의 겔 생성물을 200~900℃ 비활성 가스 및 산화성 분위기 하에서 소성하는 것으로 이루어지는 상기 조성식(III)화합물의 제조방법이 제공된다.

이하에서 본 발명을 상세히 설명하기로 한다.

리튬 이차전지의 양극 활물질질이 높은 양극성능을 얻기 위한 조건으로서는 결정도와 균일성이 우수하여야 하고, 좁은 입자분포의 일정한 분말형상을 나타내어야 한다. 또한 이러한 조건을 갖춘 양극 활물질질은 충·방전이 계속되는 동안 미세구조의 변화를 억제하여 초기성능을 유지할 수 있다.

4H₂O, LiPF₆를 11.222g, 7.48043g, 68.0124575g, 0.37975g을 정량하여 증류수에 잘 녹인 후, Li₂S 1.03365g을 증류수에 잘 녹인 다음에 커 혼합수용액에 1cc/분 속도로 적하하면서 잘 섞는다. 이 혼합수용액을 상기 글리콜산 수용액에 천천히 적하하면서 잘 혼합한다. 본 시료의 조성은 Li_{1.05} Al_{0.133} P_{0.017} Mn_{1.85} O_{3.75} S_{0.15} F_{0.1} 이다. 열처리 방법은 실시예 1과 동일하게 하였다.

실시예 5

실시예 1 내지 4에서 제조한 겔 전구체는 아주 투명하였으며 이는 겔 전구체가 균일함을 의미한다. 제조된 Li_{1.05} Al_{0.25} Mn_{1.75} O_{4-z} S_{0.2}, Li_{1.0}; Al_{0.2} Mn_{1.8} O_{4-z} S_{0.25},

Li_{1.06} Al_{0.25} Mn_{1.75} O_{3.85} S_{0.15}, Li

.05 Al_{0.133} P_{0.017} Mn_{1.85} O_{3.75} S_{0.15} F

.1 을 X선 회절 분석장치(상표명: Rint-2000, 제조회사명: Rigaku Co.)를 이용하여 X선 회절 패턴을 측정하고 도2에 이를 나타내었다. 제조된 모든 시료들은 결정성이 아주 우수한 결정체였다.

실시예 6

제조된 Li_{1.05} Al_{0.25} Mn_{1.75} O_{3.8} S_{0.2}, Li_{1.06} Al_{0.2} Mn_{1.8} O_{3.75} S_{0.25}, Li_{1.06} Al_{0.25} Mn_{1.75} O_{3.85} S_{0.15}, Li_{1.06} Al_{0.25} Mn_{1.75} O_{3.7} S_{0.3}, Li_{1.06} Al

.2 Mn_{1.8} O_{3.8} S_{0.2} 분말의 SEM (상표명: S-4100, 제조회사명: Hitachi Co.)사진을 도3에 나타내었다. 입자들은 모두 (111)면이 (100)면 보다 훨씬 잘 발달된 정팔면체 구조로 되어 있었으며 그 입자크기는 시료의 조성에 따라 다르지만 0.2~5 μ m였다.

실시예 7

실시예 1에서 제조된 Li_{1.05} Al_{0.25} Mn_{1.75} O_{3.8} S_{0.2} 활물질 분말에 도전재로 Super-P(MMM SA Carbon Co.), 결합제로 PVDF (Aldrich Co.) 각각 12 및 8wt.%를 첨가하여 양극 혼합물을 제조하였다. 먼저 PVDF를 NMP(Aldrich Co.)에 완전히 용해시킨 후 활물질과 도전재 분말을 첨가, 혼합시켜 페이스트로 만든 다음 Al 호일에 도포 후 진공에서 건조시켜 제조하였다. 전해질로는 1M의 LiClO₄가 용해된 EC(에틸렌카보네이트)와 PC(프로필렌카보네이트)가 1:1의 용비로 혼합된 용액을 사용하였다. 반대 전극은 모두 순도 99.999%의 리튬 금속 호일을 사용하였다. 싸이클에 따른 충·방전 실험은 전류밀도 0.1~0.5mA/cm²의 정전류로 3.0~4.3V 범위와 2.2~4.3V 범위에서 수행하였다. Li//1M LiClO₄-EC/PC//Li_{1.05} Al_{0.25} Mn_{1.75} O

.8 S_{0.2} 전지에 있어서 충방전 전류밀도 0.1mA/cm²(0.5C), 3.0~4.3V 전압 범위에서 싸이클에 따른 충/방전 곡선 및 방전용량을 도4에 나타내었다. 충방전 곡선에서 관찰할 수 있듯이 본 시료는 양론비인 LiMn₂O₄에서 나타나는 2개의 평탄전위와는 다른 1개의 평탄전위 곡선만 나타나는 것을 관찰할 수 있었다. 제조된 시료의 초기 방전용량은 84mAh/g를 보였으며, 싸이클 횟수에 따라 용량강소가 거의 없었으며, 80번째 싸이클에서 83mAh/g의 용량을 보였다.

실시예 8

실시예 7에서 만든 Al 호일위에 도포시킨 복합양극과 100 싸이클 충/방전 실험 후의 복합양극의 X선 회절 패턴을 도 5에 나타내었다. 2 θ =66° 근방에서 나타나는 피크는 Al 호일 피크이다. 100싸이클 이후의 전극에서 나타나는 불순물 피크는 충/방전 과정에서 생성된 카보네이트 피크이다. 충/방전 전후의 복합양극을 비교해 보면 활물질의 구조변화가 전혀 관찰되지 않았다. 이것은 양론비인 LiMn₂O₄에서 나타나는 야안-텔러 비틀림현상이 전혀 생성되지 않았음을 의미한다.

실시예 9

실시예 7에서 만든 복합양극을 Li//1M LiClO₄-EC/PC//Li_{1.05} Al_{0.25} Mn_{1.75} O_{3.8} S_{0.2} 전지에서 충방전 전류밀도 0.1mA/cm²(0.05C), 2.2~4.3V 전압 범위에서 싸이클 횟수에 따른 충/방전 곡선 및 방전용량을 측정하고 도 6에 나타내었다. 충방전 곡선에서 관찰할 수 있듯이 3V와 4V의 2개의 평탄전위를 보였다. 시료의 초기 방전용량은 233 mAh/g를 보였으며, 싸이클에 따라 용량이 매우 서서히 감소하였으며, 10번째 싸이클에서 213 mAh/g의 용량을 나타내었다.

실시예 10

실시예 3에서 제조한 Li_{1.06} Al_{0.25} Mn_{1.75} O_{3.85} S_{0.15}를 실시예 7과 같은 방법으로 복합양극을 Li//1M LiClO₄-EC/PC//Li_{1.06} Al_{0.25} Mn_{1.75} O_{3.85} S_{0.15} 전지에서 충방전 전류밀도 0.1mA/cm²(0.2C), 3.0~4.3V 전압범위에서 싸이클 횟수에 따른 방전용량을 그림 7에 나타내었다. 시료의 초기 방전용량은 111 mAh/g를 보였으며, 싸이클에 따라 용량이 매우 서서히 감소하였으며, 39번째 싸이클에서 107 mAh/g의 용량을 나타내었다.

실시예 11

글리콜산 대 총 금속이온 함의 용비가 1.0이 되게 글리콜산 35.17g을 증류수에 녹인다. Li(CH₃COO)·2H₂O, Mg(NO₃)₂·6H₂O 및 Mn(CH₃

$\text{CO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 16.57825g, 6.41025g, 55.1385g을 정량하여 증류수에 잘 녹인 후, Li_2S 1.1485g을 증류수에 잘 녹인 다음에 위 혼합 수용액에 1cc/분 속도로 적하하면서 잘 섞는다. 이 혼합수용액을 상기 글리콜산 수용액에 천천히 적하하면서 잘 혼합한다. 본 시료의 조성은 $\text{Li}_{1.07} \text{Mg}_{0.2} \text{Mn}_{1.8} \text{O}_{3.8} \text{S}_{0.2}$ 이다. 열처리 방법은 실시예 1과 동일하게 하였다. 제조된 $\text{Li}_{1.07} \text{Mg}_{0.2} \text{Mn}_{1.8} \text{O}_{3.8} \text{S}_{0.2}$ 의 X선 회절 패턴을 측정하고 도 8에 나타내었다. 제조된 시료는 (400)면이 잘 발달되어 결정성이 아주 우수하였다.

실시예 12

$\text{Li}_{1.07} \text{Mg}_{0.05} \text{Mn}_{1.95} \text{O}_{3.8} \text{S}_{0.2}$ 를 실시예 11의 방법으로 제조한 후 실시예 7의 방법으로 만든 복합양극을 $\text{Li}/1\text{M LiClO}_4\text{-EC/PC//Li}_{1.07} \text{Mg}_{0.05} \text{Mn}_{1.95} \text{O}_{3.8} \text{S}_{0.2}$

$\text{S}_{0.2}$ 전지에서 충방전 전류밀도 0.1mA/cm²(0.2C), 3.0~4.3V 전압범위에서 사이클에 따른 충/방전 곡선 및 방전용량을 도 9에 나타내었다. 시료의 초기 방전용량은 90.5 mAh/g를 보였으며, 사이클에 따라 용량이 서서히 증가하였다. 23번째 사이클에서 94 mAh/g의 용량을 나타내었다.

실시예 13

글리콜산 대 총 금속이온 함의 몰비가 1.0이 되게 글리콜산 35.17g을 증류수에 녹인다. $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 10.448g, 37.329g, 37.362g을 정량하여 증류수에 잘 녹인 후, Li_2S 1.3783g을 증류수에 잘 녹인 뒤 위 혼합 수용액에 1cc/분 속도로 적하하면서 잘 섞는다. 이 혼합수용액을 상기 글리콜산 수용액에 천천히 적하하면서 잘 혼합한다. 본 시료의 조성은 $\text{Li}_{1.03} \text{Ni}_{0.5} \text{Co}_{0.5} \text{O}_{1.9} \text{S}_{0.1}$ 이다. 열처리 방법은 실시예 1과 동일하게 하였다. 제조된 $\text{Li}_{1.03} \text{Ni}_{0.5} \text{Co}_{0.5} \text{O}_{1.9} \text{S}_{0.1}$ 의 X선 회절패턴을 측정하여 도 10에 나타내었다. 제조된 시료는 층상 구조가 잘 발달된 것으로 나타났다.

발명의 효과

상기 실시예 1 내지 13의 결과에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 화합물(I) 내지 (III)은 결정성 및 균일성이 뛰어나고 좁은 입자 분포의 일정한 분말형상을 갖는다. 이러한 본 발명의 양극 활물질(I) 내지 (III)은 리튬이차전지에 사용할 때 충·방전 사이클이 진행되더라도 종래 사용되는 LiMnO_4 또는 LiNiO_2 등의 경우와 같은 구조 변화가 일어나지 않기때문에 용량감소가 거의 없이 우수한 전기 화학적 특성을 지속적으로 나타낸다. 따라서, 본 발명의 양극활물질을 적용한 리튬이차전지는 종래기술에 의한 리튬이차전지에 비하여 효율개선 및 비용절감의 효과가 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

$\text{Li}_x \text{Al}_y \text{Mn}_{2-y} \text{O}_{4-z} \text{S}_z$ 조성식(여기서 x는 1~1.1, y는 0.01~1이고 z는 0.01~2이다)으로 나타내어지는 화합물.

청구항 2.

금속 전구체로서 리튬(Li), 망간(Mn) 및 알루미늄(Al)의 염 또는 화합물을 Li:Al:Mn:O:S 의 조성비가 x:y:2-y:4-z:z(x, y 및 z는 제1항에서 정의한 바와 같음)가 되도록 정량하여 용매에 용해시킨 용액을 제조하고;

글리콜산, 아디프산 및 폴리아크릴산으로 이루어진 군에서 선택된 칼레이트제를 용매에 용해시킨 용액을 제조하여 상기 용액과 혼합하고;

상기 혼합용액의 pH를 1 내지 10 범위내로 조정후 자석 교반기나 건조기에서 졸(sol)을 제조하고;

상기 졸을 열처리하여 겔(gel)전구체를 제조하고;

상기 겔 전구체를 불활성 및 산화성 분위기하에서 200~900℃에서 조성하는;

단계들로 이루어지는 것을 특징으로 하는 $\text{Li}_x \text{Al}_y \text{Mn}_{2-y} \text{O}_{4-z} \text{S}_z$

z (x, y 및 z는 앞에서 정의된 바와 같다)화합물의 제조방법.

청구항 3.

제2항에 있어서, 상기 금속전구체가 초산염(acetate), 질산염(nitrate), 황화물(sulfide), 염화물(chloride), 산화물(oxide), 수산화물(hydroxide) 및 수화물(hydrate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4.

$\text{Li}_x \text{Al}_y \text{Mn}_{2-y} \text{O}_{4-z} \text{S}_z$ 조성식(여기서 x, y 및 z는 제1항에서 정의된 바와 같음)을 갖는 화합물의, 리튬이온전지 또는 리튬폴리머전지의 양극활물질로서의 용도.

청구항 5.

$\text{Li}_x \text{Al}_y \text{Mn}_{2-y} \text{O}_{4-z} \text{S}_z$ 조성식(여기서 x, y 및 z는 제1항에서 정의된 바와 같음)을 갖는 화합물의 모액 또는 졸을 사용하여 제조된 박막 전지.

청구항 6.

$\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-z-a}\text{S}_z\text{F}_a$ 또는 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{P}_k\text{Mn}_{2-y-k}\text{O}_{4-z-a}\text{S}_z\text{F}_a$ 의 조성식(여기서 M은 Mg, Al, Sr, Co, Ni, P, Cr, Ti, V, Sr, Ga, In, Sn, Ge, Bi, Pb, Mo 또는 W이고, x는 1~1.1, y는 0.01~1, k는 0.01~1, z는 0.01~2이고 a는 0.01~2이다)으로 나타내어지는 화합물.

청구항 7.

금속 전구체로서 리튬(Li), 망간(Mn) 및 금속원소 M의 염 또는 화합물을 Li:M:Mn:O:S:F의 조성비가 x:y:2-y:4-z-a:z:a(x, y, z 및 a는 제6항에 있어서 정의한 바와 같다)가 되도록 정량하여 용매에 용해시킨 용액을 제조하고;

글리콜산, 아디프산 및 폴리아크릴산으로 이루어진 군에서 선택된 킬레이트제를 용매에 용해시킨 용액을 제조하여 상기 용액과 혼합하고;

상기 혼합용액의 pH를 1 내지 10 범위내로 조정한 후 자석 교반기나 건조기에서 졸(sol)을 제조하고;

상기 졸을 열처리하여 겔(gel)전구체를 제조하고;

상기 겔 전구체를 불활성 및 산화성 분위기하에서 200~900℃에서 조성하는;

단계들로 이루어지는 것을 특징으로 하는 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-z-a}\text{S}$

F_a (x, y, z 및 a는 앞에서 정의된 바와 같다)화합물의 제조방법.

청구항 8.

제7항에 있어서, 상기 금속 전구체가 초산염(acetate), 질산염(nitrate), 황화물(sulfide), 염화물(chloride), 산화물(oxide), 수산화물(hydroxide), 불화물(Fluoride) 및 수화물(hydrate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9.

$\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-z-a}\text{S}_z\text{F}_a$ 의 조성식(여기서 x, y, z 및 a는 제7항에서 정의된 바와 같다)을 갖는 화합물의, 리튬이온전지 또는 리튬폴리머전지의 양극활물질로서의 용도.

청구항 10.

$\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-z-a}\text{S}_z\text{F}_a$ 의 조성식(여기서 x, y, z 및 a는 제7항에서 정의된 바와 같음)을 갖는 화합물의 모액 또는 졸을 사용하여 제조된 박막 전지.

청구항 11.

$\text{Li}_x\text{M}_k\text{Ni}_{1-y-k}\text{Co}_y\text{O}_{2-z}\text{S}_z$ 의 조성식(여기서 M은 Mg, Al, Sr, P, Cr, Ti, V, Sr, Ga, In, Sn, Ge, Bi, Pb, Mo 또는 W이고 x는 1~1.1, y는 0.01~1, k는 0.01~1이고 z는 0.01~2이고 단, 1-y-k>0이다)으로 나타내어지는 화합물.

청구항 12.

금속전구체로서 리튬(Li), 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 금속원소 M의 염 또는 화합물을 Li:M:Ni:Co:O:S의 조성비가 x:k:1-y-k:y:2-z(x, y, k 및 z는 제11항에서 정의된 바와 같다)가 되도록 정량하여 용매에 용해시킨 용액을 제조하고;

글리콜산, 아디프산 및 폴리아크릴산으로 이루어진 군에서 선택된 킬레이트제를 용매에 용해시킨 용액을 제조하여 상기 용액과 혼합하고;

상기 혼합용액의 pH를 1 내지 10 범위내로 조정한 후 자석 교반기나 건조기에서 졸(sol)을 제조하고;

상기 졸을 열처리하여 겔(gel)전구체를 제조하고;

상기 겔 전구체를 불활성 및 산화성 분위기하에서 200~900℃에서 조성하는;

단계들로 이루어지는 것을 특징으로 하는 $\text{Li}_x\text{M}_k\text{Ni}_{1-y-k}\text{Co}_y\text{O}$

$_{2-z}\text{S}_z$ (여기서 x, y, k 및 z는 앞에서 정의된 바와 같음)화합물의 제조방법.

청구항 13.

제12항에 있어서, 상기 금속전구체가 초산염(acetate), 질산염(nitrate), 황화물(sulfide), 산화물(oxide), 염화물(chloride), 수산화물(hydroxide) 및 수화물(hydrate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14.

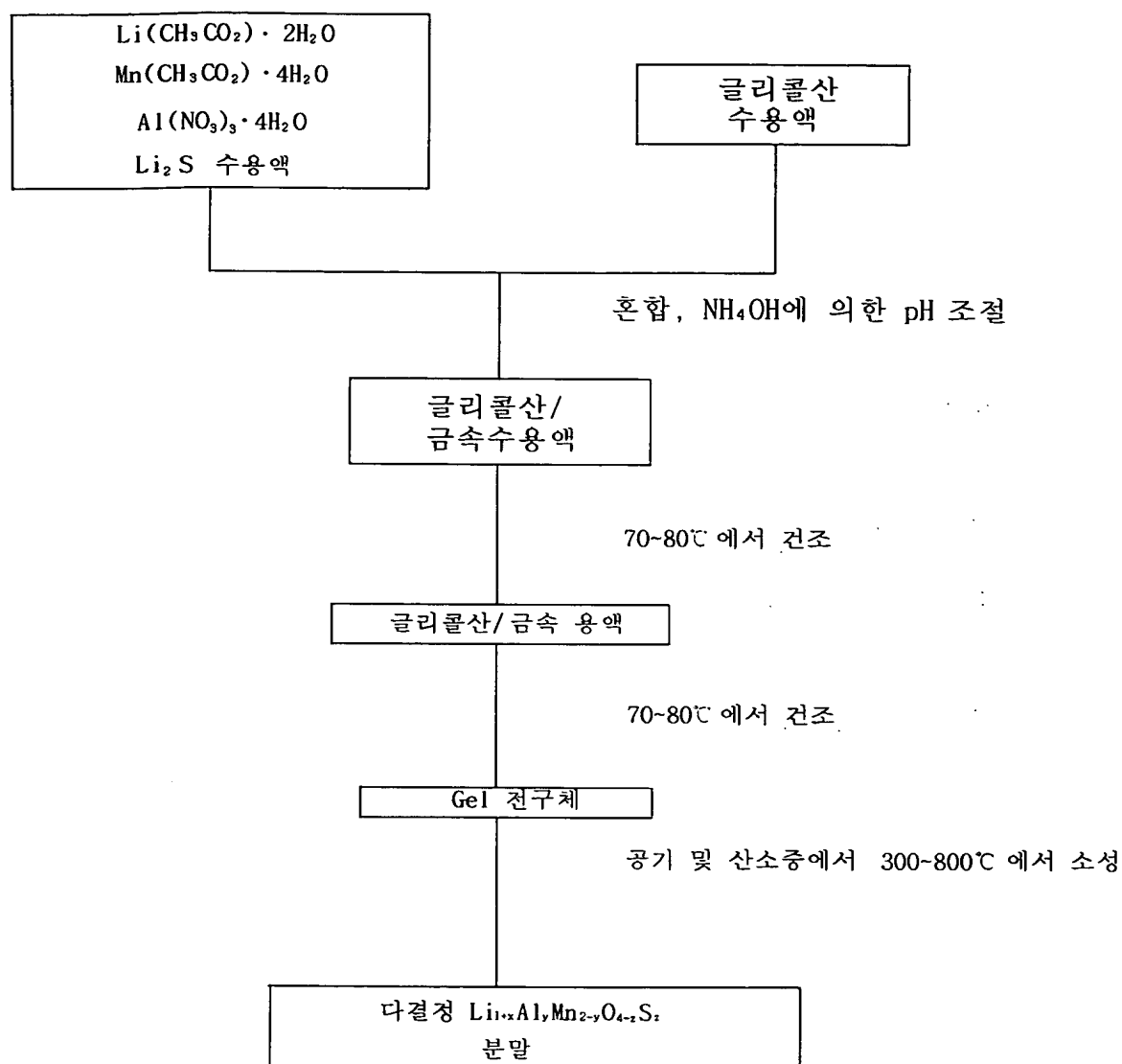
$\text{Li}_x\text{M}_k\text{Ni}_{1-y-k}\text{Co}_y\text{O}_{2-z}\text{S}_z$ 의 조성식(여기서 x, y, k 및 z는 제11항에서 정의된 바와 같다)을 갖는 화합물의, 리튬이온전지 또는 리튬폴리머전지의 양극활물질로서의 용도.

청구항 15.

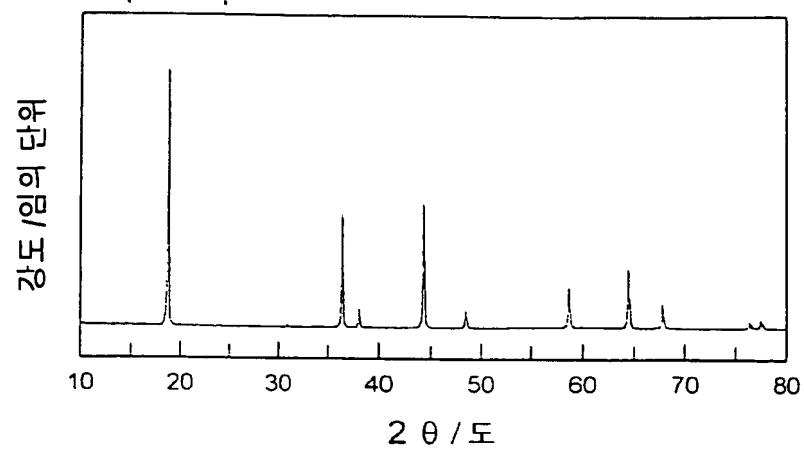
$i_x M_k Ni_{1-y-k} Co_y O_{2-z} S_z$ 의 조성식(여기서 x, y, k 및 z 는 제11항에서 정의된 바와 같다)을 갖는 화합물의 모액 또는 졸을 사용하여 제조된 박막 전지.

도면

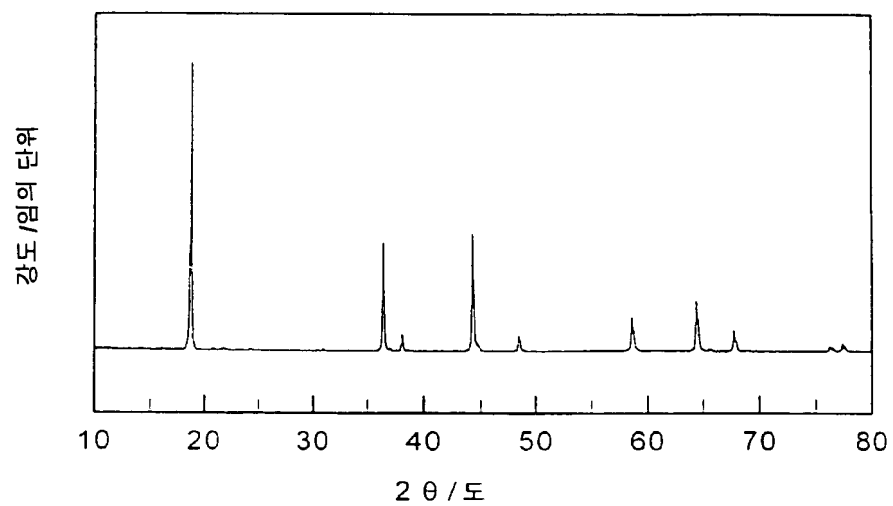
도면 1



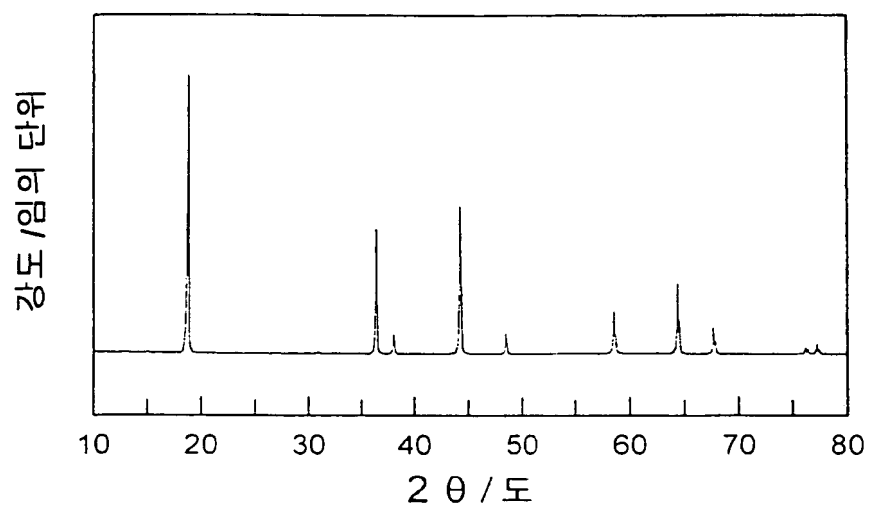
도면 2a



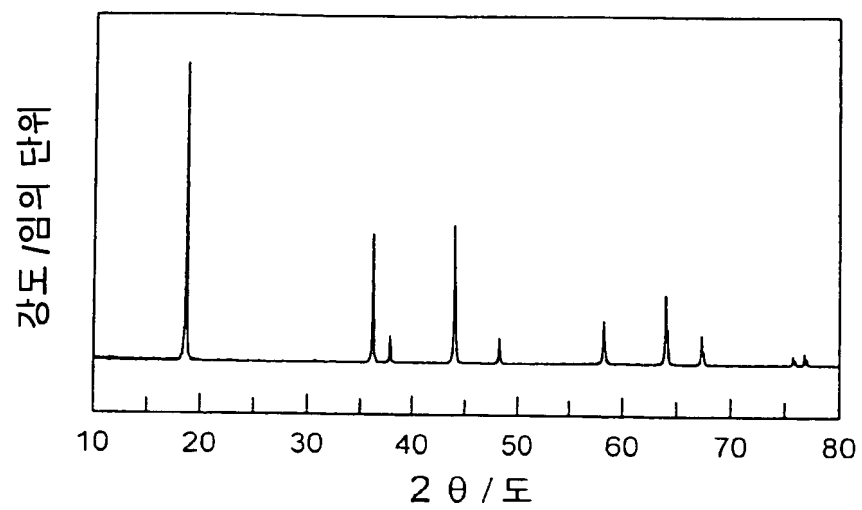
도면 2b

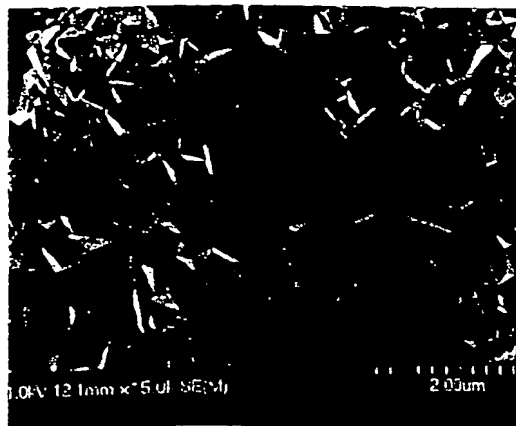


도면 2c

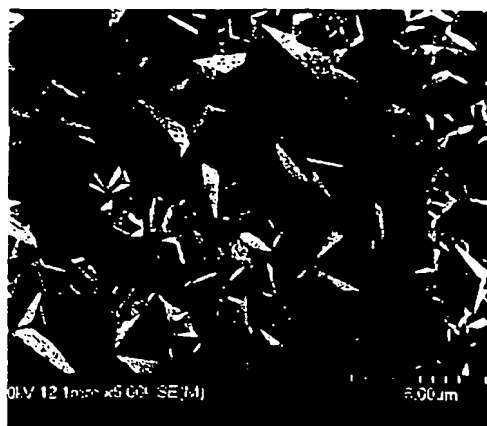


도면 2d

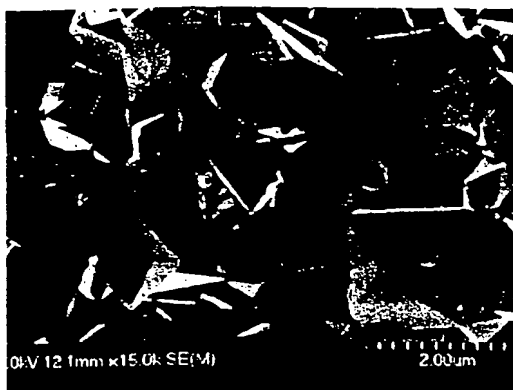




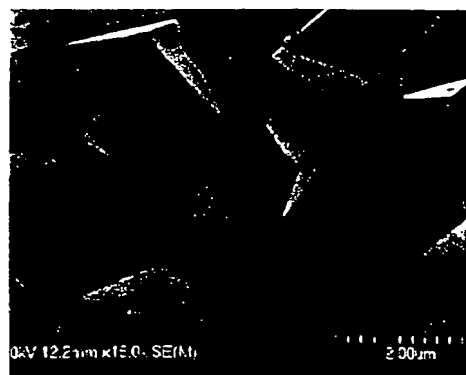
(a)



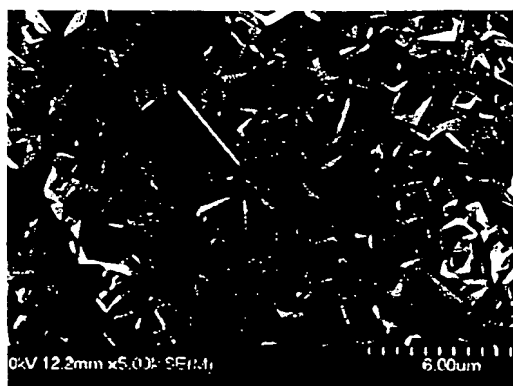
(b)



(c)

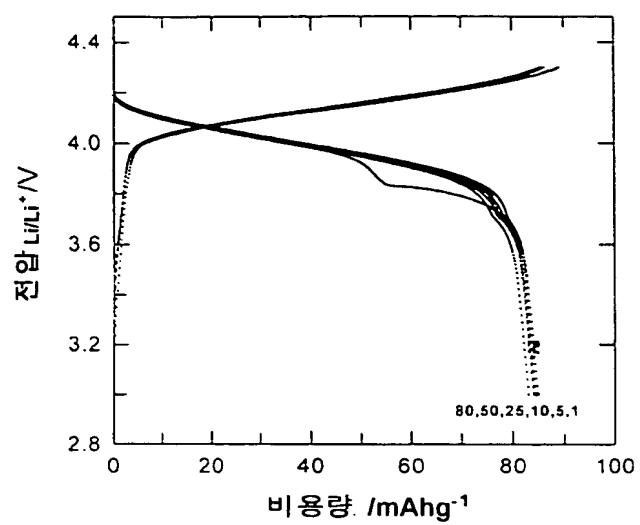


(d)

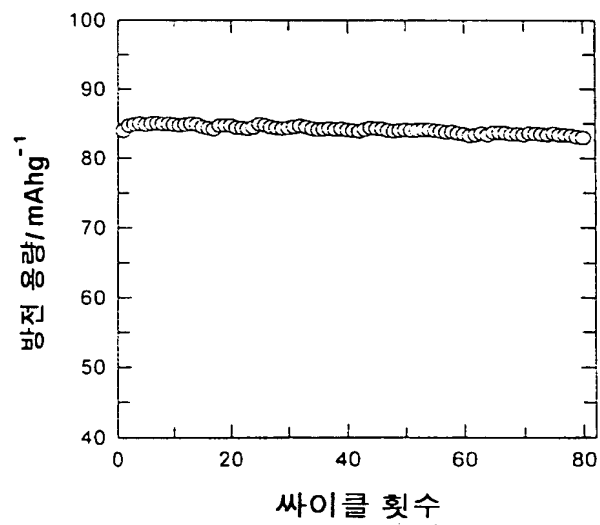


(e)

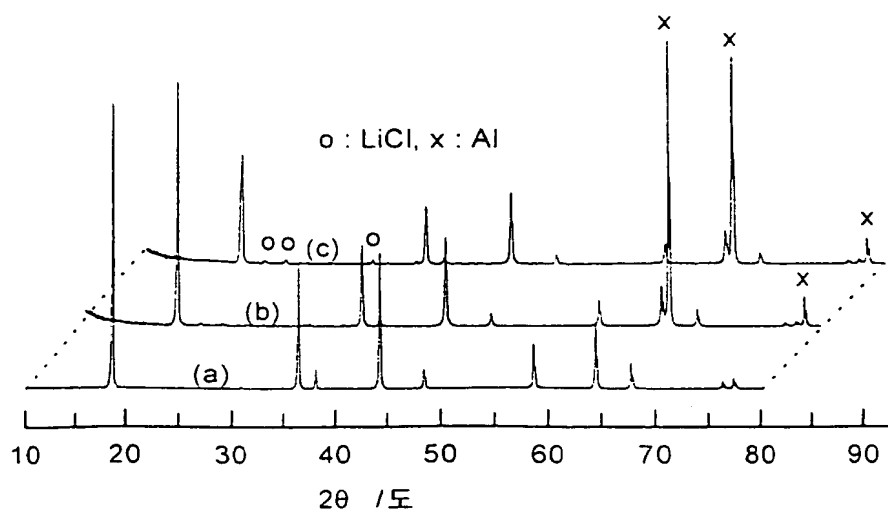
도면 4a



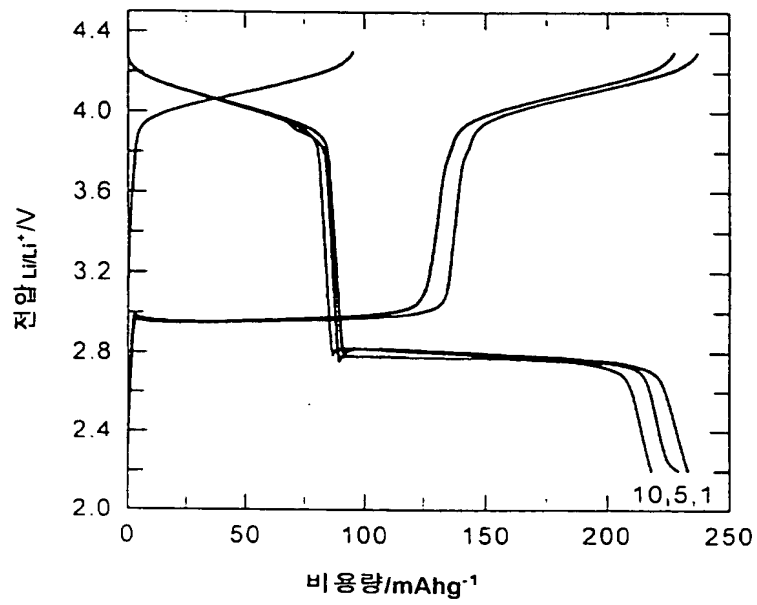
도면 4b



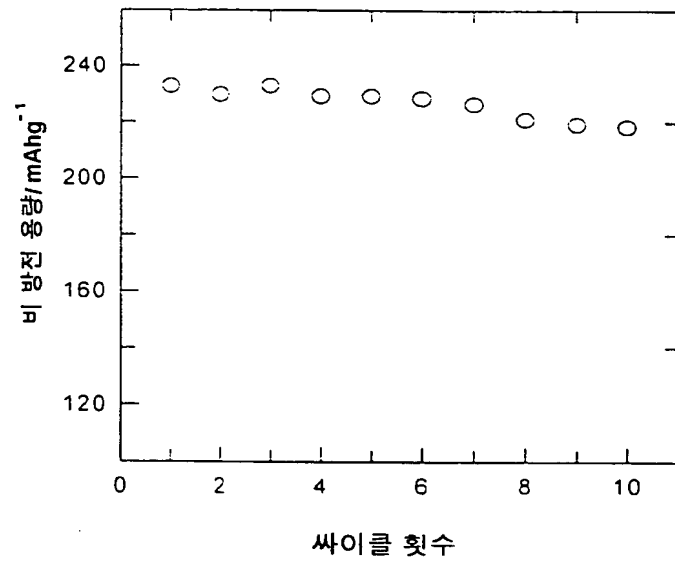
도면 5



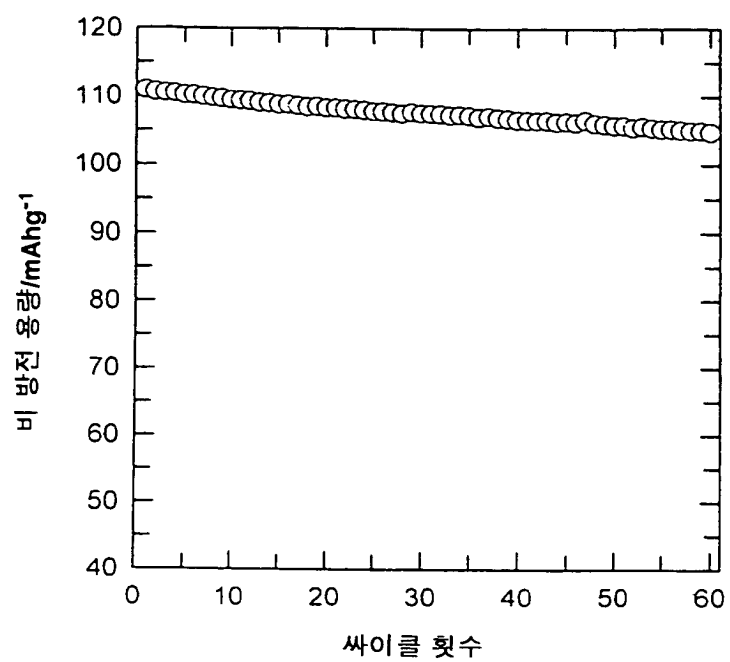
도면 6a



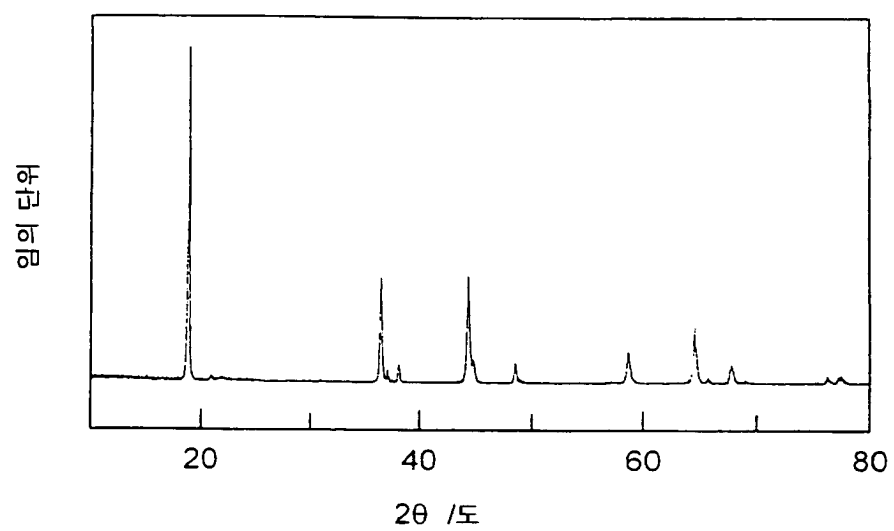
도면 6b



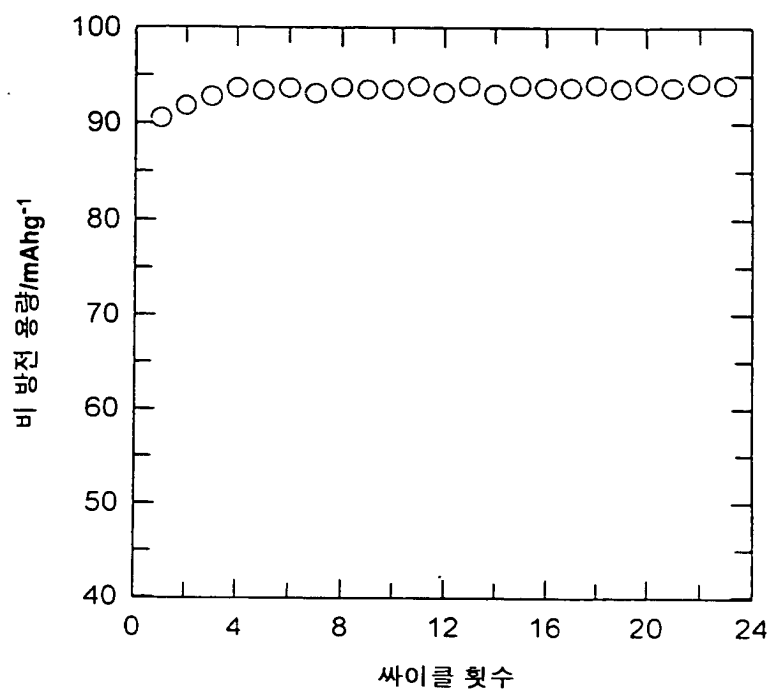
도면 7



도면 8



도면 9



도면 10

